

**ORGANIC ELECTRIC FIELD LIGHT-EMITTING DEVICE**

Publication number: JP8088083 (A)

Publication date: 1996-04-02

Inventor(s): KANAI HIROYUKI; SATO YOSHIHARU

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international:

H05B33/14; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; H05B33/14;  
C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06

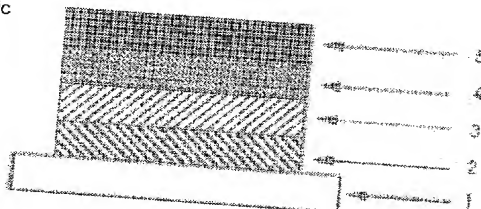
- European:

Application number: JP19940220343 19940914

Priority number(s): JP19940220343 19940914

## Abstract of JP 8088083 (A)

PURPOSE: To maintain light emitting characteristics stably for a long period of time by interposing a layer including a compound having N-phenyl carbazole skeleton between an organic light emitting layer and a negative electrode, and letting the negative electrode be formed into a mixed constituent film including silver equal to or more than a specified atomic %. CONSTITUTION: ITO transparent conductive films are piled up 120nm thick over a glass substrate 1 so as to be formed into a positive electrode 2. An aromatic amine compound as organic electron hole transporting layer material and Al (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>3</sub> as organic electron transporting layer material are deposited in order thereon 60nm and 75nm thick respectively by means of vacuum deposition so as to be formed into an organic light emitting layer 3. Next, as a surface phase 4, a compound having N-phenyl carbazole skeleton is deposited thereon 15nm thick by means of vacuum deposition. Finally, an alloy electrode in which an atomic ratio of silver to magnesium is 10:1.52 is deposited thereon as a negative electrode 5 70nm thick by means of binary simultaneous deposition. In this case, the negative electrode is formed into a mixed constituent film which shall include silver equal to or more than 50% of atoms.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-88083

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

Z 9280-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平6-220343

(22) 出願日

平成6年(1994)9月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

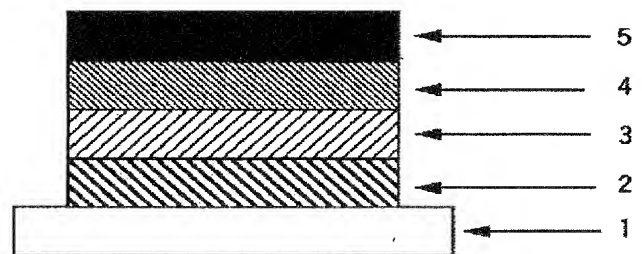
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【構成】 基板上に、陽極と陰極とに挟持された有機発光層を設けてなる有機電界発光素子であって、有機発光層と陰極との間にN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を含有する層が設けられており、陰極が銀を50原子%以上含有する混合成分膜であることを特徴とする有機電界発光素子。

【効果】 長期に亙り、均一な発光面を得ることができ、安定した発光特性を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、陽極と陰極とに挟持された有機発光層を設けてなる有機電界発光素子であって、有機発光層と陰極との間にN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を含有する層が設けられており、陰極が銀を50原子%以上含有する混合成分膜であることを特徴とする有機電界発光素子。

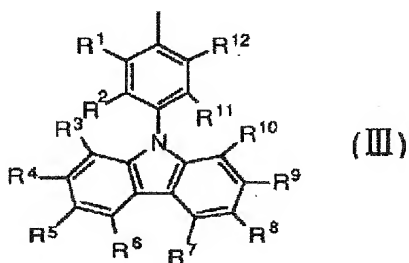
【請求項2】 N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物が下記一般式(I)又は(II)で示される化合物である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【化1】



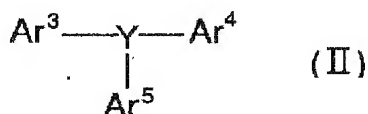
(式中、 $\text{Ar}^1$  及び  $\text{Ar}^2$  は、少なくとも1つが下記一般式(III)で表されるN-フェニルカルバゾール骨格を有する基を表し、N-フェニルカルバゾール骨格を有する基でない場合は、窒素原子及び少なくとも3個の芳香族環を有する基を表し、Xはアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、置換基を有してもよいアリーレン基又は直接結合を表す。)

【化2】



(式中、 $\text{R}^1$  乃至  $\text{R}^{12}$  は、各々独立して、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、アミノ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表し、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  は、それぞれ互いに結合して芳香族環を形成してもよい。)

【化3】



(式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  及び  $\text{Ar}^5$  は、各々独立して、少なくとも1つが前記一般式(III)で表されるN-フェニルカルバゾール骨格を有する基を表し、N-フェニルカルバゾール骨格でない場合は、窒素原子及び少なくとも3個の芳香族環を有する基を表し、Yは3価の芳

香族環、3価のシクロアルキル環又は窒素原子を表す。)

【請求項3】 銀と混合される物質が、周期律表のIIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族及びIVB族よりなる群から選ばれる元素である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 銀と混合される物質がマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、アルミニウム、インジウム、錫、クロム、マンガン、亜鉛及び金よりなる群から選ばれる元素である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体である $\text{ZnS}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーピングしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
- 3) フルカラー化が困難(特に青色が問題)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、という問題点を有している。

【0003】近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記のような低分子材料の他にも、有機発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)

(Nature, 347巻, 539頁, 1990年; Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、ポリ[2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年; Thin Solid Films, 216巻, 96頁, 1992年; Nature, 357巻, 4

77頁, 1992年)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年; J. Appl. Phys., 72巻, 564頁, 1992年)等の高分子材料の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

【0005】以上に示したような有機電界発光素子においては、通常、陽極としてはインジウム錫酸化物(ITO)のような透明電極が用いられるが、陰極としては電子注入を効率よく行うために仕事関数の低い金属電極、例えば、マグネシウム合金やカルシウム等が用いられている。有機電界発光素子の最大の問題点は素子の寿命であり、寿命を制限する一つの要因が陰極材料に由来するダークスポット(素子の発光部で発光しない部分)の発生である。ダークスポットとは、有機電界発光素子を長期間保存する場合、また、長期間駆動させる場合に、有機電界発光素子内発光面内に発生する非発光の部分进行う。このダークスポットは、保存及び駆動時に、その数や大きさが増加して、発光輝度の低下をもたらし、結果として素子の寿命を制限している。これに対して、陰極との付着力を向上することを目的とし、陰極と有機発光層との間に芳香族アミン化合物から成る界面層を設け、ダークスポットの低減を試みているが(特開平5-048075号公報)、実用的なレベルには達していないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これまでに開示されている有機電界発光素子では、電界発光は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子との再結合によりもたらされる。一般に、キャリアの注入は、電子の場合、陰極と有機発光層との界面における注入障壁を乗り越えて行われなければならない。この電子注入障壁を低くして注入効率を向上させるために、マグネシウム合金やカルシウム等の低い仕事関数の金属電極が陰極として使用されている。しかしながら、これらの金属材料は有機発光層との密着性が悪いために有機発光層から剥離したり、陰極を有機発光層上に蒸着する際や蒸着後にも、陰極材料と有機発光層材料との間で反応が起き、長期間の保存中に素子の発光特性の劣化やダークスポットの発生の原因となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記実状に鑑み、長期間に互り安定な発光特性を維持でき、ダークスポットの発生を抑制することができる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機発光層と陰極との間にN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を含有する界面層を設け、陰極として銀を50原子%以上含む混合成分膜を用いることが好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極と陰極とに挟持された有機発光層を設けてなる有機電界発光素子であって、有機発光層と陰極との間にN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を含有する層が設けられており、陰極が銀を50原子%以上含有する混合成分膜であることを特徴とする有機電界発光素子、に存する。

【0009】以下、本発明の有機電界発光素子について添付図面に従い説明する。図1は、本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は有機発光層、4は界面層、5は陰極を各々表わす。基板1は、本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメチルメタアクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン等の透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0010】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は有機発光層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物等の金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、あるいはポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子等により構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀等の金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。上記の陽極は異なる物質で積層することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、通常、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度とする。

【0011】不透明でよい場合は陽極2は基板1を兼ねていてもよい。また、さらには上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。陽極2の上には有機発光層3が設けられるが、有機発光層3は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子を効率よく輸送して再結合させ、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。通常、この有機発光層3は発光効率の向上のために、図2に示すように、正孔輸送層3aと電子輸送層3bに分割して機能分離型にすることが行われる(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 19

87年)。

【0012】上記の機能分離型素子において、正孔輸送材料としては、陽極2からの正孔注入効率がよく、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。

【0013】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(*N*-1-ナフチル)-*N*-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号)、*N*, *N*'-ジフェニル-*N*, *N*'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、*N*, *N*, *N*-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特願平5-290728号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特願平6-45669号)に示される芳香族アミン系化合物、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4, 950, 950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0014】上記の化合物以外に、正孔輸送性の高分子である、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年等が挙げられる)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特願平5-205377)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0015】上記の有機正孔輸送材料は塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層3aを形成する。塗布法の場合は、有機正孔輸送化合物を1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調製し、スピンコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3aを形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0016】真空蒸着法の場合には、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-6}$ Torrにまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向い合って置かれた基板上に層を形成する。上記正孔輸送層3aを形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体およびチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラレン類(特開平5-331458号公報)を $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させ、低電圧駆動とすることが可能である。

【0017】正孔輸送層3aの膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。このように薄い膜を一樣に形成するためには、真空蒸着法がよく用いられる。正孔輸送層3aの材料としては有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。無機材料に要求される条件は、有機正孔輸送化合物と同じである。正孔輸送層3aに用いられる無機材料としては、*p*型水素化非晶質シリコン、*p*型水素化非晶質炭化シリコン、*p*型水素化微結晶性炭化シリコン、あるいは、*p*型硫化亜鉛、*p*型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送層はCVD法、プラズマCVD

法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0018】無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、10～300nm、好ましくは30～100nmである。正孔輸送層3aの上には電子輸送層3bが設けられるが、電子輸送層3bは、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層3aの方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0019】有機電子輸送化合物としては、界面層4からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0020】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエン等の芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（特開昭59-194393号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）等が挙げられる。

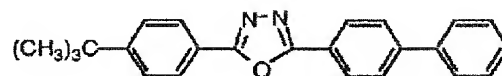
【0021】これらの化合物を用いた電子輸送層3bは、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割を同時に果している。有機正孔輸送層3aが発光機能を有する場合は、電子輸送層3bは電子を輸送する役割だけを果たす。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）も行われている。本発明においても上記の有機電子輸送材料をホスト材料として各種の蛍光色素を10<sup>-3</sup>～10モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性をさらに向上させることができる。電子輸送層3bの膜厚は、通常、10～200nm、好ましくは30～100nmである。

【0022】有機電子輸送層も有機正孔輸送層と同様の

方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、図3に示すように電子輸送層3bの上にさらに他の電子輸送層3cを積層することが考えられる（図3参照）。この電子輸送層3cに用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、

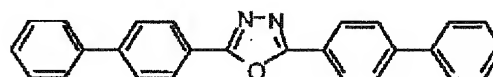
【0023】

【化4】



【0024】

【化5】



【0025】等のオキサジアゾール誘導体（Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年）やそれらをポリメチルメタアクリレート等の樹脂に分散した系（Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、又はn型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層3cの膜厚は、通常、5～200nm、好ましくは10～100nmである。

【0026】また、機能分離を行わない単層型の有機発光層3としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)（Nature, 347巻, 539頁, 1990年; Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年）、ポリ[2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン]（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年; Thin Solid Films, 216巻, 96頁, 1992年; Nature, 357巻, 477頁, 1992年）、ポリ(3-アルキルチオフェン)（Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年; J. Appl. Phys., 72巻, 564頁, 1992年）等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）等がある。

【0027】有機発光層の上に界面層4が設けられる。界面層の役割としては、有機発光層との親和性があると同時に陰極との密着性がよく、かつ、化学的に安定で陰極形成時及び／又は形成後の有機発光層と陰極の反応を抑制する効果を有することが挙げられる。また、均一な薄膜形状を与えることも陰極との密着性の点で重要であ

る。このような役割を果たす材料として、N-フェニルカルバゾール骨格を用いる。

【0028】N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物から成る界面層は、前述の有機正孔輸送材料と同様に、塗布法あるいは真空蒸着法により形成される。N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物で好適なものとしては、下記一般式(I)に示すものが挙げられる。

【0029】

【化6】



【0030】上記一般式(I)において、 $\text{Ar}^1$  及び  $\text{Ar}^2$  は、各々独立して、少なくとも1つが下記一般式(III)の中から選ばれるN-フェニルカルバゾール骨格を有する基である。

【0031】

【化7】

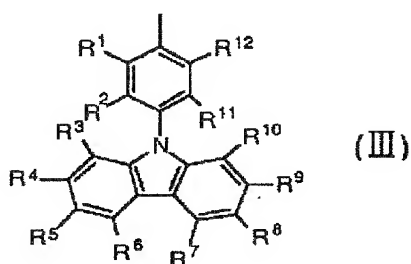
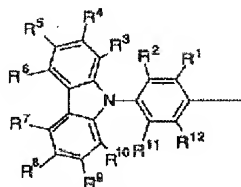


表1



No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-2	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-3	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-4	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-5	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-6	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-7	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-8	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
Cz-9	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-10	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
Cz-11	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-12	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H

【0032】上記一般式(III)において、 $\text{R}^1$  乃至  $\text{R}^{12}$  は、各々独立して、好ましくは、水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基； $\alpha$ -ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、水酸基であり、また $\text{R}^4$  及び $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^5$  及び $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^8$  及び $\text{R}^9$  は、各々結合して環を形成していてもよく、例えば、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環、ピロール環等の芳香族環を形成していてもよい。

【0033】前記一般式(III)で示されるN-フェニルカルバゾール骨格を有する基の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0034】

【表1】

【0035】

【表2】

表2

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-13	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
Cz-14	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-15	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Cz-16	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-17	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-18	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Cz-19	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H
Cz-20	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Cz-21	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-22	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-23	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
Cz-24	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
Cz-25	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
Cz-26	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
Cz-27	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
Cz-28	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
Cz-29	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H

【0036】

【表3】

表3

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-30	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
Cz-31	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-32	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-33	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H
Cz-34	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H
Cz-35	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H
Cz-36	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Cz-37	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-38	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-39	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-40	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Cz-41	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H
Cz-42	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H
Cz-43	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H
Cz-44	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-45	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-46	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H

【0037】

【表4】



表4

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-47	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-48	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-49	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-50	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-51	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-52	H	H	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-53	H	H	H	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-54	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
Cz-55	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-56	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-57	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-58	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-59	H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-60	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H
Cz-61	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-62	H	H	H	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	H
Cz-63	H	H	NH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	H

【0038】

【表5】






表5

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-64	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H
Cz-65	H	H	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-66	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-67	H	H	Br	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-68	H	H	H	Br	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-69	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	H	H	H
Cz-70	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	H	H	H
Cz-71	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	Br	H	H	H	H
Cz-72	H	H	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-73	H	H	H	H	Br	H	H	Br	H	H	H	H
Cz-74	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	Br	H	H	H	H	H	H	H
Cz-75	H	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-76	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-77	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H
Cz-78	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H	H	H
Cz-79	H	H	Cl	H	H	H	H	Cl	H	H	H	H
Cz-80	H	H	H	H	Cl	H	H	Cl	H	H	H	H

【0039】

【表6】

















表6

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-81	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-82	H	H	H	H	Cl	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-83	H	H	H	H	Cl	H	H	CHCH <sub>2</sub>	H	H	H	H
Cz-84	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	H	H	H	H
Cz-85	H	H	H	H	CHCH <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	Br	H	H
Cz-86	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-87	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-88	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-89	H	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-90	H	H		H	H		H	H	H	H	H	H
Cz-91	H	H		H	Br		H	Br	H	H	H	H
Cz-92	H	H	H		H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-93	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-94	H	H	H	H <sup>+</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	H	H	H
Cz-95	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	Cl	H	H	Cl	H	H
Cz-96	H	H	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	Cl	H	H
Cz-97	H	H	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H

【0040】

【表7】



表7

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-98	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H		H	H	H	H
Cz-99	H	H	Ph	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H
Cz-100	H	H	H	H	NHCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H
Cz-101	H	H		H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-102	H	H	H		H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-103	H	H	H	H		H	H	H	H	H	H	H
Cz-104	H	H		H	H	H	H		H	H	H	H
Cz-105	H	H		H	H	H	H		H	H	H	H
Cz-106	H	H		H	H	H		H	H	H	H	H
Cz-107	H	H	H		H	H		H	H	H	H	H
Cz-108	H	H	H		H	H		H	H	H	H	H
Cz-109	H	H	H	H		H		H	H	H	H	H
Cz-110	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-111	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-112	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
Cz-113	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H
Cz-114	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H

【0041】

【表8】





























表 8

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-115	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H
Cz-116	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
Cz-117	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Cz-118	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-119	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-120	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O
Cz-121	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H
Cz-122	H	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H
Cz-123	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-124	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H
Cz-125	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O
Cz-126	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O	H
Cz-127	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub> O
Cz-128	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-129	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
Cz-130	CH <sub>3</sub>	H	H			H	H	H	H	H	H	H
Cz-131	CH <sub>3</sub>	H	H	H			H	H	H	H	H	H

【0042】

【表9】

表 9

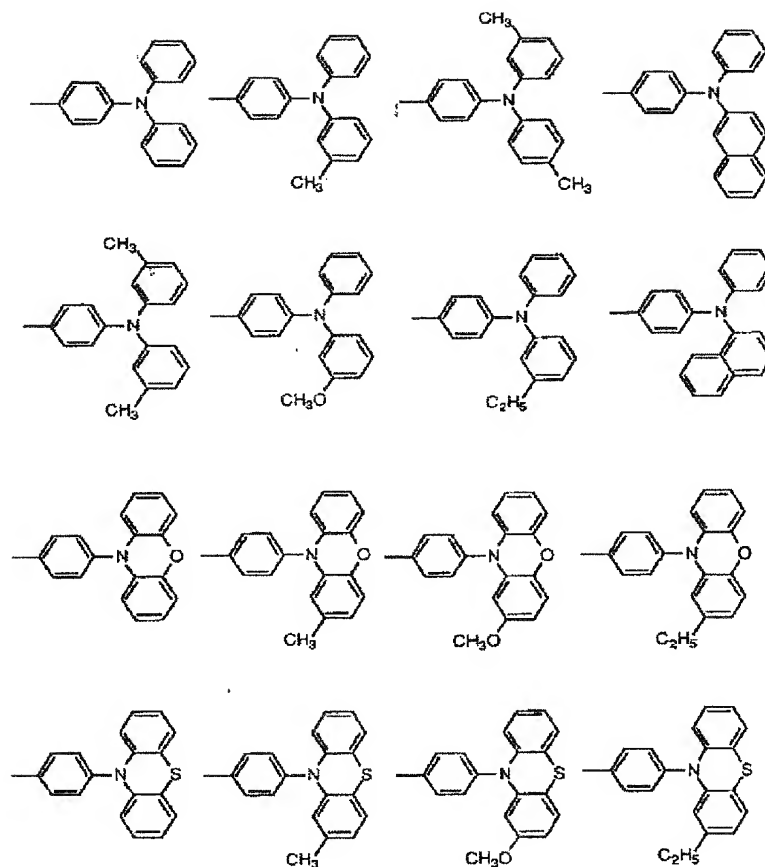
No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>
Cz-132	CH <sub>3</sub>	H	H			H	H			H	H	H
Cz-133	CH <sub>3</sub>	H	H			H			H	H	H	H
Cz-134	CH <sub>3</sub>	H	H	H					H	H	H	H
Cz-135	H	CH <sub>3</sub>	H			H	H	H	H	H	H	H
Cz-136	H	CH <sub>3</sub>	H	H			H	H	H	H	H	H
Cz-137	H	CH <sub>3</sub>	H			H	H			H	H	H
Cz-138	H	CH <sub>3</sub>	H			H			H	H	H	H
Cz-139	H	CH <sub>3</sub>	H	H					H	H	H	H
Cz-140	CH <sub>3</sub> O	H	H			H	H	H	H	H	H	H
Cz-141	CH <sub>3</sub> O	H	H	H			H	H	H	H	H	H
Cz-142	CH <sub>3</sub> O	H	H			H	H			H	H	H
Cz-143	CH <sub>3</sub> O	H	H			H			H	H	H	H
Cz-144	CH <sub>3</sub> O	H	H	H					H	H	H	H
Cz-145	H	CH <sub>3</sub> O	H			H	H	H	H	H	H	H
Cz-146	H	CH <sub>3</sub> O	H	H			H	H	H	H	H	H
Cz-147	H	CH <sub>3</sub> O	H			H	H			H	H	H
Cz-148	H	CH <sub>3</sub> O	H	H					H	H	H	H

【0043】上記一般式(I)において、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>が、N-フェニルカルバゾール骨格を有する基でない場合は、窒素原子及び少なくとも3個の芳香族環を有する基を表し、好ましくは、以下に示す基が挙げられ

る。

【0044】

【化8】



【0045】Xは、好ましくは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等の置換基を有していてもよいアルキレン基；シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基； $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 等の置換基を有していてもよいアルケニレン基；フェニレン基、ナフチレン基、フェナンスレン基

等の置換基を有していてもよいアリーレン基、2価のカルボニル基、又は、直接結合を表す。

【0046】次に、前記一般式(I)で示される化合物の主な具体例を以下の表1に示すが、これらに限定するものではない。

【0047】

【表10】

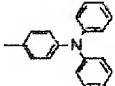
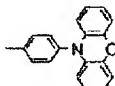
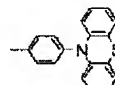
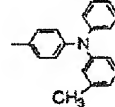
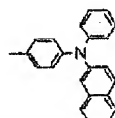
表10

$A^1-X-A^2$			
No.	$A^1$	$A^2$	X
I-1	Cz-1	Cz-1	直接結合
I-2	Cz-110	Cz-110	直接結合
I-3	Cz-111	Cz-111	直接結合
I-4	Cz-4	Cz-4	直接結合
I-5	Cz-73	Cz-73	直接結合
I-6	Cz-15	Cz-15	直接結合
I-7	Cz-46	Cz-46	直接結合
I-8	Cz-13	Cz-13	直接結合
I-9	Cz-103	Cz-103	直接結合
I-10	Cz-1	Cz-110	直接結合
I-11	Cz-1	Cz-111	直接結合
I-12	Cz-1	Cz-4	直接結合
I-13	Cz-1	Cz-73	直接結合
I-14	Cz-1	Cz-15	直接結合
I-15	Cz-1	Cz-46	直接結合
I-16	Cz-1	Cz-1	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
I-17	Cz-110	Cz-110	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
I-18	Cz-13	Cz-13	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
I-19	Cz-46	Cz-46	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
I-20	Cz-1	Cz-110	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
I-21	Cz-1	Cz-4	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -

【0048】

【表11】

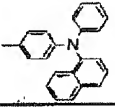
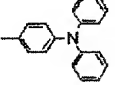
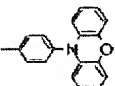
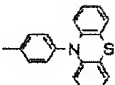
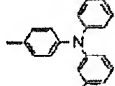
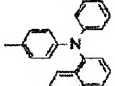
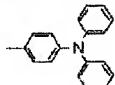
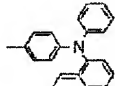
表11

No.	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	X
I-22	Cz-73	Cz-73	-CH=CH-
I-23	Cz-1	Cz-1	-CH=CH-
I-24	Cz-110	Cz-110	-CH=CH-
I-25	Cz-13	Cz-13	-CH=CH-
I-26	Cz-46	Cz-46	-CH=CH-
I-27	Cz-1	Cz-13	-CH=CH-
I-28	Cz-1	Cz-110	-CH=CH-
I-29	Cz-1	Cz-4	-CH=CH-
I-30	Cz-1	Cz-103	-CH=CH-
I-31	Cz-1		直接結合
I-32	Cz-1		直接結合
I-33	Cz-1		直接結合
I-34	Cz-1		直接結合
I-35	Cz-1		直接結合

【0049】

【表12】

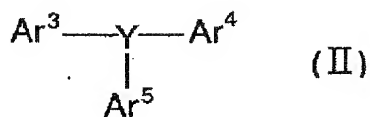
表12

No.	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	X
I-36	Cz-1		直接結合
I-37	Cz-4		直接結合
I-38	Cz-111		直接結合
I-39	Cz-103		直接結合
I-40	Cz-46		直接結合
I-41	Cz-73		直接結合
I-42	Cz-1		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
I-43	Cz-1		-CH=CH-

【0050】N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物で、他の好適なものとして、下記一般式（II）に示すものが挙げられる。

【0051】

【化9】



【0052】上記一般式（II）において、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>及びAr<sup>5</sup>は、各々独立して、少なくとも1つが前記一般式（II）の中から選ばれるN-フェニルカルバゾール骨格を有する基を表し、N-フェニルカルバゾール骨格でない場合は、窒素原子及び少なくとも3個の芳香族環を有する基を表し、いずれの場合においても、好ましくは、前記一般式（I）でAr<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>について示された基から選ばれる。

【0053】上記一般式（II）において、Yは3価の芳香族環、3価のシクロアルキル環又は窒素原子を表し、好ましくは、-CH=；1，3，5の位置の水素原子を除いたベンゼン残基；1，3，5の位置の水素原子を除いたシクロヘキサン残基；窒素原子を表す。次に、前記一般式（II）で示される化合物の主な具体例を以下の表に示すが、これらに限定するものではない。

【0054】

【表13】

表13



















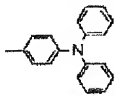

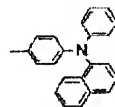

$\begin{array}{c} A_r^3 - Y - A_r^4 \\   \\ A_r^5 \end{array}$				
No.	$A_r^3$	$A_r^4$	$A_r^5$	Y
II-1	Cz-1	Cz-1	Cz-1	
II-2	Cz-110	Cz-110'	Cz-110	
II-3	Cz-111	Cz-111	Cz-111	
II-4	Cz-4	Cz-4	Cz-4	
II-5	Cz-73	Cz-73	Cz-73	
II-6	Cz-15	Cz-15	Cz-15	
II-7	Cz-46	Cz-46	Cz-46	
II-8	Cz-13	Cz-13	Cz-13	
II-9	Cz-103	Cz-103	Cz-103	
II-10	Cz-1	Cz-1	Cz-110	
II-11	Cz-1	Cz-1	Cz-111	
II-12	Cz-1	Cz-1	Cz-4	
II-13	Cz-1	Cz-1	Cz-13	
II-14	Cz-1	Cz-1	Cz-15	
II-15	Cz-1	Cz-1	Cz-46	
II-16	Cz-1	Cz-1	Cz-73	
II-17	Cz-1	Cz-1	Cz-103	
II-18	Cz-1	Cz-110	Cz-110	
II-19	Cz-1	Cz-13	Cz-13	
II-20	Cz-1	Cz-46	Cz-46	
II-21	Cz-1	Cz-73	Cz-73	

【0055】

【表14】



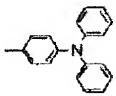

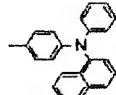

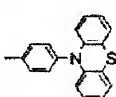

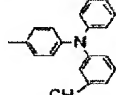

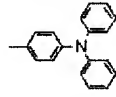

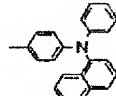

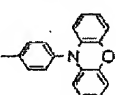


表14

No.	A <sub>r</sub> <sup>3</sup>	A <sub>r</sub> <sup>4</sup>	A <sub>r</sub> <sup>5</sup>	Y
II-22	Cz-1	Cz-4	Cz-73	
II-23	Cz-1	Cz-111	Cz-110	
II-24	Cz-1	Cz-1	Cz-1	
II-25	Cz-110	Cz-110	Cz-110	
II-26	Cz-111	Cz-111	Cz-111	
II-27	Cz-4	Cz-4	Cz-4	
II-28	Cz-73	Cz-73	Cz-73	
II-29	Cz-15	Cz-15	Cz-15	
II-30	Cz-46	Cz-46	Cz-46	
II-31	Cz-13	Cz-13	Cz-13	
II-32	Cz-103	Cz-103	Cz-103	
II-33	Cz-1	Cz-1	Cz-110	
II-34	Cz-1	Cz-1	Cz-111	
II-29	Cz-1	Cz-1	Cz-4	
II-30	Cz-1	Cz-1	Cz-13	
II-31	Cz-1	Cz-4	Cz-73	
II-32	Cz-1	Cz-111	Cz-110	
II-33	Cz-4	Cz-111	Cz-73	
II-34	Cz-1	Cz-1		
II-35	Cz-1	Cz-1		

【0056】

【表15】

表15

No.	A <sup>3</sup>	A <sup>4</sup>	A <sup>5</sup>	Y
II-36	Cz-1	Cz-4		
II-37	Cz-103	Cz-111		
II-38	Cz-1	Cz-111		
II-39	Cz-46	Cz-73		
II-40	Cz-1	Cz-1		
II-41	Cz-1	Cz-1		
II-42	Cz-1	Cz-73		
II-43	Cz-1	Cz-1	Cz-1	

【0057】上記に示したN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を界面層として形成する場合、これらの化合物を二種類以上混合して用いてもよい。また界面層の膜の安定性を向上させる目的で他の蛍光色素、発光材料等を混合してもよい。これらの混合する蛍光色素、発光材料等としては、例えば、芳香族アミンからなる化合物、クマリン誘導体等のレーザー用色素、ペリレン、ルブレン等の多環芳香族色素、キナクリドン等の有機顔料、8-ヒドロキシキノリン金属錯体等が挙げられる。

【0058】N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を含有する界面層を有する本発明における有機電界発光素子は、以下に示すような層構成のものが挙げられる。

陽極／有機発光層／界面層／陰極

陽極／高分子から成る有機発光層／界面層／陰極

陽極／高分子に分散させた有機発光層／界面層／陰極

陽極／正孔輸送層／有機電子輸送性発光層／界面層／陰極

陽極／有機正孔輸送性発光層／有機電子輸送層／界面層／陰極

陽極／正孔輸送層／有機電子輸送性発光層／界面層／陰極

陽極／正孔輸送層／有機電子輸送性発光層／電子輸送層／界面層／陰極

界面層4の膜厚は、通常、1～100nm、好ましくは5～50nmである。

【0059】界面層4を形成する際、有機発光層又は電子輸送層の成分を含む部分を設けて組成を段階的あるいは連続的に変化させて界面層を設けてもよい。また、同様に、陰極成分を含む成分を設けて組成を段階的あるいは連続的に変化させて陰極を形成してもよい。界面層4の上には陰極5が設けられる。陰極の役割は電子を効率良く素子に注入することであるが、均一な発光を得るために安定な膜で有ることが要求される。このような役割を果たす材料として、銀を50原子%以上含有し、他の物質との混合成分膜が好適であることを本発明者は見出した。銀と混合される他の物質としては、導電性の有機化合物、樹脂、無機化合物等を用いることができるが、好ましくは単体（元素）が用いられ、電子注入を妨げないものならば特に限定されないが、好ましくは周期律表のIIA族、IIIA族、IVA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族及びIVB族よりなる群から選ばれる元素が挙げられ、更に好ましくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチ

ウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、アルミニウム、インジウム、錫、クロム、マンガン、亜鉛及び金よりなる群から選ばれる元素が挙げられる。陰極は銀とこれらの元素の単なる混合物であっても、或いは合金等であってもよく、その形態は問われない。またこれらの元素の2種類以上を銀と混合して陰極として用いることも可能である。

【0060】本発明においては、以上のように、有機電界発光素子における有機発光層／陰極間の界面層材料として、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物を用い、陰極として銀を50原子%以上含む混合膜を用いることにより、優れた素子の安定性が達成される。陰極5の膜厚は通常、陽極2と同様である。また、図1には示していないが、陰極5の上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、陽極2と陰極5の少なくとも一方は透明性の良いことがEL素子としては必要である。このことから、陽極2と陰極5の一方は、通常、10～500nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0061】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極5、界面層4、有機発光層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3とは逆の構造に積層することも可能である。

【0062】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 実施例1

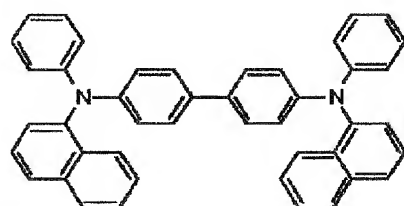
図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0063】ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を膜厚120nmに堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0064】有機正孔輸送層材料として、以下の構造式で示す芳香族アミン化合物(H1)

【0065】

【化10】



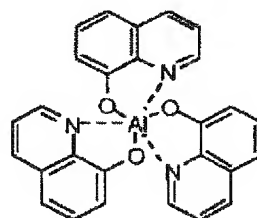
(H1)

【0066】をセラミックるつぽに入れ、るつぽの周囲

のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぽの温度は、170～180℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$ Torrで、蒸着時間2分15秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層3aを得た。次に、有機電子輸送層3bの材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $Al(C_9H_8NO)_3$  (E1)

【0067】

【化11】



(E1)

【0068】を上記有機正孔輸送層3aの上に同様にして蒸着を行なった。この時のるつぽの温度は390～400℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $7 \times 10^{-7}$ Torr、蒸着時間は1分50秒、膜厚は75nmであった。この層は発光層としての役割を果たす。次に、界面層4として、前述の表に示したN-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物(I-1)を有機電子輸送性発光層3bの上に、有機正孔輸送層3aと同様にして蒸着を行った。蒸着時の真空度は $6 \times 10^{-7}$ Torr、蒸着時間は1分30秒、膜厚は15nmであった。

【0069】最後に陰極として、銀とマグネシウムの合金電極を2元同時蒸着法によって70nmの厚さに蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は、 $1 \times 10^{-5}$ Torr、蒸着時間は3分10秒で光沢のある膜が得られた。陰極に含まれる銀とマグネシウムの原子比は10:1.52であった(混合比[=陰極に含まれる銀以外の原子の割合]=13.2%)。

【0070】このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、銀・マグネシウム合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加して測定した。この素子は、10V印加時に $2.1 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $78 \text{ cd/m}^2$ であった。

#### 実施例2

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀とインジウムとを共蒸着法によって150nmの厚さに蒸着した。この時の真空度は、 $6 \times 10^{-6}$ Torrであり、蒸着時間は3分であった。また、陰極に含まれる銀とインジウムの原子比は10:0.85であった(混合比=7.9%)。

【0071】この素子は、15V印加時に $2.8 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度が得られ、その時の輝度は $90 \text{ cd/m}^2$ であった。

## 実施例3

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀とスズを共蒸着法によって150nmの厚さに蒸着した。この時の真空度は、 $7 \times 10^{-6}$  Torrであり、蒸着時間は2分であった。また、陰極に含まれる銀とスズの原子比は10:0.6であった(混合比=5.7%)。

【0072】この素子は、15V印加時に3.6mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は121cd/m<sup>2</sup>であった。

## 実施例4

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀とスズを共蒸着法によって150nmの厚さに蒸着した。この時の真空度は、 $2 \times 10^{-5}$  Torrであり、蒸着時間は4分30秒であった。また、陰極に含まれる銀とスズの原子比は10:4.44であった(混合比=30.8%)。

【0073】この素子は、18V印加時に4.2mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は91cd/m<sup>2</sup>であった。

## 実施例5

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀とマンガン共蒸着法によって150nmの厚さに蒸着した。この時の真空度は、 $2 \times 10^{-5}$  Torrであり、蒸着時間は3分30秒であった。また、陰極に含まれる銀とマンガンの原子比は10:0.85であった(混合比=7.8%)。

【0074】この素子は、15V印加時に3.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は85cd/m<sup>2</sup>であった。

## 実施例6

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀と亜鉛を共蒸着法によって150nmの厚さに蒸着した。この時の真空度は、 $1 \times 10^{-5}$  Torrであり、蒸着時間は2分30秒であった。ま

た、陰極に含まれる銀とマンガンの原子比は10:1.98であった(混合比=16.6%)。

【0075】この素子は、14V印加時に3.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は94cd/m<sup>2</sup>であった。

## 実施例7

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀と亜鉛を共蒸着法によって240nmの厚さに蒸着した。この時の真空度は、 $9 \times 10^{-6}$  Torrであり、蒸着時間は2分であった。また、陰極に含まれる銀と亜鉛の原子比は10:9.4であった(混合比=48.4%)。

【0076】この素子は、19V印加時に4.3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は113cd/m<sup>2</sup>であった。

## 比較例1

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀を膜厚120nmの厚さに蒸着した。真空度は、 $5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は4分で光沢のある膜が得られた。この素子は、10V印加時に2.9mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は93cd/m<sup>2</sup>であった。

## 【0077】比較例2

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀とマグネシウムとを共蒸着法により150nmの厚さに蒸着した。真空度は、 $5 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は4分で光沢のある膜が得られた。また、陰極に含まれる銀とマグネシウムの原子比は10:1.1であった(混合比=90.1%)。

【0078】この素子は、11V印加時に3.7mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が得られ、その時の輝度は120cd/m<sup>2</sup>であった。実施例1～7及び比較例1～2で得られた有機電界発光素子の特性を表1に示す。

【0079】

【表16】

表-1

	陰極組成	混合比 [%]	V <sub>th</sub> [V]	最大輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	$\eta$ 100 [lm/W]	L-Jの勾配 [cd/A]
実施例1	Ag/Mg	7.7	5	5918	1.16	3.66
実施例2	Ag/In	7.9	7	4440	0.69	3.26
実施例3	Ag/Sn	5.7	7	4170	0.71	3.37
実施例4	Ag/Sn	30.8	11	2137	0.38	2.17
実施例5	Ag/Mn	7.8	9	4056	0.51	3.08
実施例6	Ag/Zn	16.6	8	5028	0.70	3.08
実施例7	Ag/Zn	48.4	11	1499	0.44	2.64
比較例1	Ag	0.0	5	6932	1.00	3.17
比較例2	Ag/Mg	90.1	6	7835	0.93	3.24

混合比：陰極に含まれる銀以外の元素の原子数の割合。

V<sub>th</sub> [V]：輝度が1 cd/m<sup>2</sup> を越えるときの電圧。

$\eta$  100 [lm/W]：100 cd/m<sup>2</sup> 発光時の効率。

L-Jの勾配 [cd/A]：LとJを直線近似した時の傾き。

【0080】また、これらの素子を乾燥窒素中で保存した時のダークスポットの変化の様子を表-2に示す。ダークスポットの面積比は、CCDカメラで発光面を撮影

し、画像解析によって得られた値を示した。

【0081】

【表17】

表-2

試 料	ダークスポットの面積比 [%]			
	作製直後	20日後	30日後	60日後
実施例1	0	0	0	0
実施例2	0	0	0	0
実施例3	0	0	0	0
実施例4	0	0	0	0
実施例5	0	0	0	0
実施例6	0	0	0	0
実施例7	0	0	0	0
比較例1	0	40	40	50
比較例2	0	3	3	10

## 【0082】実施例8

実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を電流密度 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度一定の条件で駆動した。この素子は緩やかに輝度が低下し、500時間後に $80\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

## 【0083】比較例3

実施例1と同様にして、ガラス基板上にITO透明導電膜、有機正孔輸送層、有機電子輸送層有機層、界面層を積層し、陰極として銀を $120\text{nm}$ の厚さに蒸着した。この素子を電流密度 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度一定の条件で駆動した。この素子は200時間を過ぎたところで、輝度が急激に減少し、500時間後には $20\text{cd}/\text{m}^2$ まで減少した。実施例8及び比較例3の素子の輝度の変化を図4に示す。

## 【0084】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、陽極、有機発光層、界面層、陰極が基板上に順次設けられ、しかも、界面層に特定の化合物を使用し、陰極として銀の混合膜を使用しているため、長期に亘り、均一な発光面を得ることができ、安定した発光特性を得ることができる。

【0085】従って、本発明のEL素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛け

テレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式的な断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子の他の例を示した模式的な断面図。

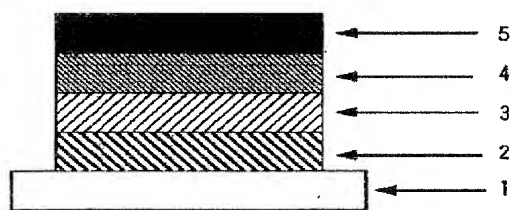
【図3】本発明の有機電界発光素子のその他の例を示した模式的な断面図。

【図4】実施例9と比較例3の素子を $15\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で駆動した時の輝度特性を示す図。

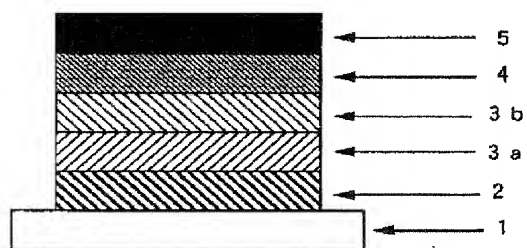
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機発光層
- 3a 正孔輸送層
- 3b 有機電子輸送層
- 3c 3bとは異なる化合物で構成される有機電子輸送層
- 4 界面層
- 5 陰極

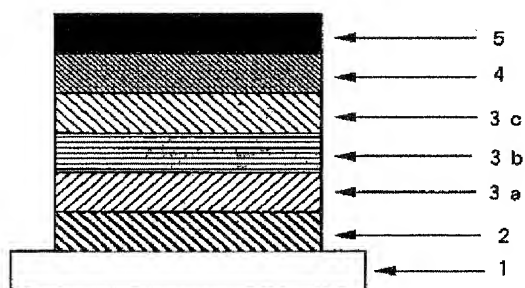
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

